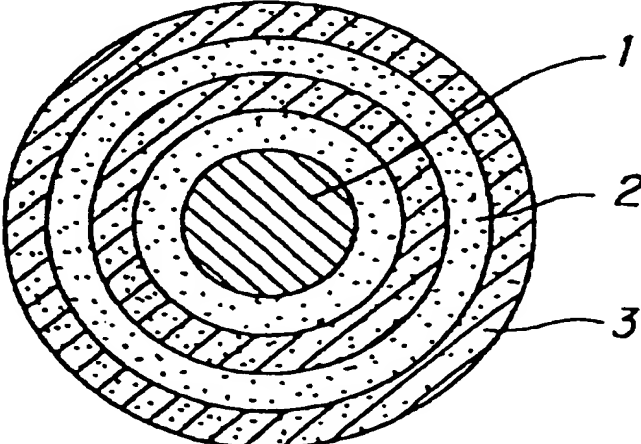


PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C09C 1/00, C08K 9/00, C08L 101/00, C09D 11/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/07792 (43) 国際公開日 1998年2月26日(26.02.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02896 (22) 国際出願日 1997年8月20日(20.08.97) (30) 優先権データ 特願平8/221498 1996年8月22日(22.08.96) JP 特願平8/335787 1996年12月16日(16.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日鉄鉱業株式会社(NITTETSU MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 中塚勝人(NAKATSUKA, Katsuto)(JP/JP) 〒982-02 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5-1403号 Miyagi, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 新子貴史(ATARASHI, Takafumi)(JP/JP) 〒190-01 東京都西多摩郡日の出町大字平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NO, SG, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: COLORING MATERIAL COMPOSITION (54)発明の名称 色材組成物 (57) Abstract A coloring material composition capable of giving a single beautiful color such as blue, green and yellow to an object, capable of preventing the composition, by using rays of light other than visible rays of light, from being forged, free from being discolored even when the composition is used at temperatures as high as not lower than 350 °C and not higher than 600 °C, and capable of providing a film having a heat resistance and a high weather resistance, characterized in that the composition is coated with a multi-layer film having different refractive indexes of substrate particles, pulverized bodies to which its interference color is given being dispersed in a dispersion medium. 		

(57) 要約

青、緑、黄色などの単色の美麗な着色が可能であり、しかも可視光線以外での識別による偽造防止も可能であり、更に、使用温度が350℃以上600℃以下という高い温度でも色あせたりしない、耐熱性でかつ耐候性の優れた塗膜を得ることができる色材組成物であり、少なくとも、基体粒子屈折率の各々異なる多層膜で被覆してその干渉色により着色した粉体が、分散媒中に分散されていることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	CA	カナダ	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	タンザニア
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	韓国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セント・ルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

色材組成物

技術分野

本発明は色材組成物に関し、特にカラー印刷、ホログラフ用インキとして有用であり、かつ、高い温度に耐える塗布膜を与える耐熱色材組成物であり、特に 350℃～600℃の範囲の高い温度に耐え、かつ耐候性、耐光性に富む塗布膜を与えることができる、耐熱、耐候および耐光性を具備した色材組成物に関する。

更に高性能カラー磁気印刷用インキとしても適用可能であり、かつ印刷物の偽造防止効果を高めることが可能な色材組成物に関する。

背景技術

粉体を種々の用途に使用するために、その粉体を別の物質で被覆する技術が知られている。種々の技術分野における進歩に伴い、特異な性質を備えた粉体、特に金属粉体或いは金属化合物粉体を求める要望が増しており、粉体、特に金属粉体又は金属化合物粉体だけが備える性質の外に別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体、が求められている。

例えば、カラー磁性トナーの原料磁性粉体では、従来の黒い磁性トナーでは問題とならなかった磁性金属粉体の色がそのままでは使用できないことになる。従来知られている粉体の保護のためとか、粉体が合成樹脂などとの混合を容易にするためなどで表面を改質するために、粉体の表面に薄い金属酸化物の膜を形成する手段によったものでは、このような分野の新しい要求に耐えられるものではない。この点から、従来の粉体にはない新しい構成の粉体を提供することが必要である。

本発明者らは先に、金属粒子又は金属化合物粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体を提供するために、金属又は金属化合物粉体基体粒子の表面に、均一な 0.01～20 μm の厚みの、前記粉体の基体粒子を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉

体を発明した（特開平 6 - 2 2 8 6 0 4 号公報）。また、本発明者らは前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明した（特開平 7 - 9 0 3 1 0 号公報）。また、同様に金属又は金属化合物粉体の表面に金属酸化物の多層被膜を形成させるが、金属酸化物膜を多層被覆した粉体を熱処理して、より緻密で安定した金属酸化物多層被膜を有する粉体を製造することに関する特許を出願した（特願平 7 - 8 0 8 3 2 号）。

これらの粉体を製造するには、粉体の基体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金属アルコキシド溶液中に前記の粉体の基体粒子を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記粉体の基体粒子上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

一方、塗料を使用して塗膜を形成する場合、その使用箇所が温度が高い場所あるときには、その温度に耐えられるような耐熱塗料が使用されている。ところで、耐熱用あるいは耐候性用の用途で開発した色材組成物（インキ・塗料組成物）を用いても、該色材組成物の塗布によって得た塗膜の耐熱温度が一般的に低い。その原因は、その色材組成物に使用する顔料が高温において熱安定性が低いことにある。例えば有機顔料では 3 0 0 °C 以上で変色或いは酸化燃焼してしまう。また、比較的熱安定の高い無機顔料でも熱変質を起こし易く、添加物や接着物質との反応により変色したり、色あせることも多い。さらに、日光に長期間暴露した場合には、色あせることも多い。

色材組成物は、通常の場合無機顔料あるいは有機顔料を、被膜形成剤である媒体（分散媒）を溶解している溶媒に分散したものからなるが、これまでの顔料を用いた塗料においては、それに含有させる顔料自体が 3 5 0 °C 以上の温度で色調が安定なものはなかった。

従来、耐熱色材組成物において、耐熱塗料用の媒体（分散媒）を、その使用温

度で分類すると、使用温度が165℃付近までは、有機系媒体とシリコーン変性有機系媒体が使用することができ、使用温度が316℃付近までは、シリコーン変性アルミニウム媒体又はシリコーン媒体と熱安定性着色顔料が使用することができ、使用温度が424℃付近までは、シリコーン媒体とアルミニウム顔料又はシリコーン媒体と黒色・灰色顔料が使用することができ、使用温度が538℃付近までは、シリコーン媒体とアルミニウム顔料が使用することができ、使用温度が650℃付近までは、シリコーン変性アルミニウム媒体が使用できるとされており、650℃以上ではもはや耐熱媒体は使用することができず、セラミック塗装によるほかはないとされている。

しかしながら、前記膜被覆粉体をカラー印刷インキ等に適用する場合には着色が必要であるが、メカノケミカル法では顔料自体が粉碎されるため、顔料粒子径が小さくなり色が薄くなるため染料などで着色することが必要となる。これは磁性インキの場合にも同様であり、磁性体の色が鮮やかではなく、これ色を消すために非常に多くの着色顔料や白色展色剤を加えるため、磁性が弱まる。

また、近年需要が伸びているギフト券やコンサートチケットなどのカラー印刷やカラー磁気印刷の場合には、着色の優美さに加えて、目視や磁気読み取りのほかに偽造防止のための特殊な機能が求められている。

更に、高温熱処理装置、高温反応装置や高温溶解装置など高温状態で長時間使用する生産設備、高温暖房機、調理用器具など高温状態で長時間使用する汎用設備などにおいて、前記装置や器具の酸化に対する保護や美観保持の目的のために、装置や器具が高温状態にさらされる部位に塗装を施す必要性は多い。このため、長時間高温状態にさらされても変・褪色しない塗料が望まれている。また、長時間戸外で使用する設備や器具に施こされる塗装には耐候性や耐光性の塗料が望まれる。

従って、本発明の目的は、これらの問題点を解決し、染料や顔料を加えずとも、青、緑、黄色などの単色の美麗で安定な色調のカラーインキとして用いることができ、しかも読み取り機と組み合わせることで、目視や磁気読み取り以外の新たな方式によって印刷物の偽造防止性能を更に高めることができる機能をも有する色材組成物を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、これらの優れた機

能を有すると共に、カラー磁気印刷においても優れた磁気性能を発揮することができる色材組成物を提供しようとするものである。

本発明のもう一つの目的は、使用温度が350℃以上600℃以下という高い温度でも色あせたりしない、耐熱性でかつ耐候性の優れた塗膜を得ることができる色材組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、粉体表面に屈折率の異なる多層の薄膜を形成し多層膜の反射光干渉波形を調整することにより、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの美麗で安定な色調のインキとなり、しかも同時に非可視光による印刷物の識別で偽造防止が可能となることを見い出した。

また、上記粉体として強誘電体や導電体など様々な性質を有する粉体を活用することができ、磁性体の場合にも単独で使用して磁性を損なわずに鮮やかな着色が得られることを見い出した。

更に、本発明者が発明した多層被覆膜粉体においては、光干渉膜を形成する多層被覆膜を構成する金属酸化物膜あるいは金属膜を構成する物質が熱に安定であるため、この光干渉膜を形成する多層被覆膜が熱に安定であり、その結果前記の多層被覆膜粉体を用いれば耐熱用の色材組成物（インキ・塗料組成物）を得ることができるのではないかとすることを着想し、それを基礎にして研究を進めることにより、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記的手段により前記の目的を達成することができる。

- (1) 少なくとも、基体粒子を屈折率の各々異なる多層膜で被覆してその干渉色により着色した粉体が、分散媒中に分散されていることを特徴とする色材組成物。
- (2) 前記粉体の基体粒子が磁性体であることを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。
- (3) 前記粉体の基体粒子が誘電体であることを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。
- (4) 前記粉体の基体粒子が導電体であることを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。

(5) 前記粉体の基体粒子が350℃以上600℃以下の高温度において変形や着色を起こさない材質であることを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。

(6) 前記粉体の多層膜の少なくとも1層が金属化合物層であることを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。

(7) 前記粉体の多層膜の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。

(8) 前記粉体が可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークを有することを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。

(9) 分散媒が少なくとも樹脂と溶媒とからなることを特徴とする前記(1)に記載の色材組成物。

(10) 樹脂が耐熱性樹脂であることを特徴とする前記(9)に記載の色材組成物。

(11) 耐熱性樹脂が純シリコン樹脂、フッ素樹脂およびシリコン変性樹脂から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする前記(10)に記載の色材組成物。

(12) 前記(1)に記載の色材組成物からなるカラーインキ組成物。

(13) 前記(1)に記載の色材組成物からなる耐熱色材組成物。

本発明においては、粉体の基体粒子の表面上に複数の屈折率の異なる金属化合物や金属からなる光干渉性被膜層を多層積層して構成されるが、その際各膜の厚さを調整したり、積層順序や組合せを変えることにより、入射光の特定波長域を反射、吸収する機能を付与することができ、これにより、基体粒子を青、緑、黄色などの単色の美しい着色し、かつ可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークを発現することが可能である。しかも、このようにして着色した粉体は、温度によって該粉体の基体粒子の形および該多層被膜の各層の屈折率と膜厚が大きく変わらなければ色は変化せず、各層の屈折率と膜厚の温度変化は少ないので高温まで色は変化せず、従って、350℃以上600℃以下の高温度においても安定な色調が保たれることにある。

また、本発明の前記粉体は、日光に長期間暴露されても粉体の基体粒子の形および多層被膜の各層の屈折率と膜厚が変わらないので色調は変化しない。

そのために、特に耐熱性の保持が必要な場合には、基体粒子として、通常熱安定の高い金属酸化物や金属そのものを使用すればよく、熱安定性や化学安定性の低い有色物質（染料や有機顔料）を使用しなくてもよい点に優れた利点がある。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いる多層膜被覆粉体の基体粒子は特に限定されるものではなく、磁性、強誘電性、導電性など様々な性質を有する粉体を用いることができる。この場合、基体の比重は0.1～10.5の範囲であるが、分散媒中での流動性、浮遊性の面から0.1～5.5が好ましく、より好ましくは0.1～2.8の範囲である。基体の比重が0.1未満では分散媒中での浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、10.5を超えると、分散媒中に浮遊させるための膜が厚くなり、不適である。

物質の種類としては、金属、金属化合物、有機物、無機物など広範な物質を用いることができる。

金属としては、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等、どのような金属でもよいが、その磁性を利用するものにおいては、鉄等磁性を帯びるものが好ましい。これらの金属は合金でも良く、前記の磁性を有するものであるときには、強磁性合金を使用することが好ましい。また、金属化合物としては、その代表的なものとして前記した金属の酸化物が挙げられるが、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の外、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物、あるいはこれらの複合酸化物でも良い。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属フッ化物、金属炭酸塩、金属磷酸塩等を挙げることができ、具体的には鉄窒化物等が好ましい。

また、有機物としては樹脂粒子が好ましく、その具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破碎の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により

得られる球状のアクリル樹脂粒子である。

更に、無機物としてはシラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェアー）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、合成雲母、白雲母などの雲母類、カオリン等を用いることができる。

多層膜被覆の基体に用いる物質は、金属で、例えば自動車への塗装やスチール缶への印刷のような場合には、鉄や鉄系の合金を用いるのが特に好ましい。アルミニウム缶などのアルミニウム製品への印刷の場合も同様に基体にアルミニウムを用いるのが特に好ましい。これは塗装あるいは印刷される物が基体と同じ場合、多層膜と基体が塗装あるいは印刷される物の色を隠蔽する効果がより大きくなるためと考えられる。

粉体の基体粒子の形状としては、球体、亜球状態、正多面体等の等方体、直方体、回転楕円体、菱面体、板状体、針状体（円柱、角柱）などの多面体、さらに粉碎物のような全く不定形な粉体も使用可能である。

本発明において、粉体の核を構成する粉体の基体粒子は、上記のように、有機物でも無機物でもよいが、特に、 350°C 以上 600°C 以下の高温度において変形や着色を起こさないものであることが要求される場合には、無機物が好ましく、有機物としてはかなり限定されたものとなる。

また、この場合の粉体の基体粒子の見かけ比重は特に限定されるものではなく、粘度の低い色材（塗料）では、分散媒中に分散させる粉体の分散安定性を良くするために、分散媒となる有機溶媒に近い、低い見かけ比重をもつ粉体の基体粒子を使用することが望ましい。

前記高温においても変形や着色を起こさない基体粒子とする場合、基体粒子を構成する無機性物質としては、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等の金属、また鉄-ニッケルや鉄-コバルト合金等の金属合金、さらには鉄・ニッケル合金窒化物や鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物、また無機化合物の各種、例えば、金属酸化物としては例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素（この場合ケイ素は金属に分類するものとする）等の酸化物の他、カ

ルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物、粘土類、ガラス類等が挙げられる。特に見かけ比重の小さい粉体の基体粒子としては、シラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、などが挙げられる。

基体粒子として高温においても変形や着色しないものを用いる場合には、有機性物質のものも使用できるが、多くの天然および合成の高分子化合物は350℃以上（600℃以下）の高温にさらされると変形や酸化変色を起こすので使用できない。しかし、架橋処理した耐熱性の縮合性高分子化合物、例えば、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂などの中に使用に適するものを見いだすことができる。

本発明においては、上記粉体の基体粒子を屈折率が互いに異なる複数の被膜層を用い、各被膜層の屈折率および層厚を適宜選択して被覆することにより、その干渉色により着色しかつ可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークを発現する粉体とする。

各被膜層を構成する材料は無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから任意に選択することが望ましい。

被膜層を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛などこれらの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としてはフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの金属フッ化物、鉄窒化物などの金属窒化物、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの金属硫化物、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、磷酸カルシウムなどの金属磷酸塩、金属炭化物などが挙げられる。

被膜層を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金属鉄などが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

被膜層を構成する有機物としては、核を構成する上記の有機物と同一でも異なる

ってもよく、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

このように、被膜層を構成する材料として種々の材料を使用することができるが、それらの材料の組合せは各被膜層の屈折率を考慮した上で、用途に応じて適宜選択することが必要である。

本発明の耐熱色材組成物に用いられる粉体が耐熱性であるためには、粉体の基体粒子および粉体の基体粒子の表面に被覆する光干渉性多層被膜は、高温状態に長期間置かれても変形および変色しないことが必要である。高温状態において変形しないためには、前記有機物として挙げた樹脂類は架橋するなどして変形しないようにする必要がある。また、架橋しなくても材質的に分解や変質しないような安定なものであることが望ましい。このような好ましい樹脂としては、純シリコン樹脂、フッ素樹脂またはシリコン変性樹脂が挙げられる。

前記耐熱性粉体の基体粒子の体積熱膨張係数は $10^{-4}/K^{-1}$ の程度であり、前記耐熱性有機性被膜の体積熱膨張係数は $10^{-4}/K^{-1}$ の程度であり、また無機性被膜の体積熱膨張係数は $10^{-5}/K^{-1}$ の程度であり、かつ粉体の基体粒子および各層の被膜の熱膨張は相対的な変化であるので、かかる程度のディメンジョンの変化によっては光干渉性多層被膜を設けて着色した粉体の色は変化しない。

本発明に係わる粉体の粒径は、特に限定されず、目的に応じて適宜調整することができるが、通常は $0.01\mu m \sim$ 数 mm の範囲である。

また、前記複数の被膜層を構成する各単位被膜層は、特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように各単位被膜層の膜厚を設定したものである。さらに好ましくは、各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式(1)：

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、 N は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数(自然数)、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 N は下記式(2)：

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各单位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)]
を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各单位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各单位被膜層の実膜厚を補正したものである。

その膜の形成方法としては、その形成する物質に応じて次のような方法を挙げることができるが、その外の方法を使用することもできる。

(1) 有機物膜 (樹脂膜) を形成する場合

a. 液相中での重合法

核となる粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法などが使用できる。

b. 気相中での製膜法 (CVD) (PVD)

(2) 無機金属化合物膜を形成する場合

a. 液相中での固相析出法

核となる粒子を金属アルコキシド溶液中に分散し、金属アルコキシドを加水分解することにより、その粒子の上に金属酸化物膜を形成する方法が好ましく、緻密な金属酸化物膜を形成することができる。また、金属塩水溶液の反応により粒子の上に金属酸化物膜等を形成することができる。

b. 気相中での製膜法 (CVD) (PVD)

(3) 金属膜あるいは合金膜を形成する場合

a. 液相中での金属塩の還元法

金属塩水溶液中で金属塩を還元して金属を析出させて金属膜を形成する、いわゆる化学メッキ法が使用される。

b. 気相中での製膜法 (CVD) (PVD)

金属の真空蒸着などにより、粒子の表面に金属膜を形成することができる。

次に一例として、高屈折率の金属酸化物と低屈折率の金属酸化物の交互多層膜を形成する方法について具体的に説明する。まず、チタンあるいはジルコニウムなどのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に粉体の基体粒子を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加

水分解することにより、粉体の基体粒子表面に高屈折率膜として酸化チタン膜あるいは酸化ジルコニウム膜を形成する。その後、この粉体を固液分離し、乾燥後、熱処理を施す。乾燥手段としては、真空加熱乾燥、真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、雰囲気調整しながら不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。熱処理は、酸化しない皮膜組成物は空気中で、酸化しやすい皮膜組成物は不活性雰囲気中で、 $150 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ （粉体の基体粒子が無機粉体の場合）または $150 \sim 500^{\circ}\text{C}$ （粉体の基体粒子が無機粉体以外の場合）で1分～3時間熱処理する。続いて、ケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどの、酸化物になったときに低屈折率となる金属アルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の高屈折率膜を形成した粉体を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、粉体の基体粒子表面に低屈折率膜として酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウムの膜を形成する。その後、粉体を固体分離し、真空乾燥後、前記と同様に熱処理を施す。この操作により、粉体の基体粒子の表面に2層の、高屈折率の金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。

以下、図面を参照しながら本発明をさらに詳しく説明する。図1は、本発明の色材組成物に使用される多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であって、粉体の基体粒子1を核とし、その表面に2層の、屈折率の異なる被膜層2、3がそれぞれ設けられている。

また、粉体の基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式(3)を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の4分の1の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 λ の光（フレネルの干渉反射を利用したもの）が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (3)$$

この作用を利用して、粉体の基体粒子の表面に目標とする可視光並びに可視光域以外の波長に対し式(3)を満たすような膜の厚みと屈折率を有する膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域並びに非可視光域以外に特有の反射あるいは吸

収波長幅をする膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず粉体の基体粒子自体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の膜厚を設計する。例えば、図2に示すように、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となるが、図3に示すように各単位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができ、しかも可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークが現われることとなる。

ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。例えば、基体粒子の形状が平行平板状である場合には、粒子平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式(3)の n を次の式(4)の N に置き換えた条件で設計する。特に、粉体の形状が平行平板状である場合でも金属膜が含まれる場合には、式(4)の金属の屈折率 N に減衰係数 κ が含まれる。なお、透明酸化物(誘電体)の場合には κ は非常に小さく無視できる。

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (4)$$

この減衰係数 κ が大きいと、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特に単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

さらに、金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も図3のように単色に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とはほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計することができる。特に粉体の基体粒子表面への被膜形成の場合、粉体の基体粒子表面とすべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計する。さらに、粉体の基体粒子表面にある被膜層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。実際のサンプル製造では設計した分光曲線を参考にし、実際の膜においてこれらを補正するために、分光光度計などで反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜厚を変えながら最適の条件を見出さねばならない。不定形状の粉末に着色する場合も多層膜による干渉が起こり、球状粉体の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。上記の多層膜を構成する各単位被膜のピーク位置は各層の膜厚により調整することができ、膜厚は溶液組成および反応時間および原料の添加回数による調整することができ所望の色に着色することができる。以上のように、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適の条件を見出すことにより、単色の粉体を得ることができる。また、多層膜を構成する物質の組合せおよび各単位被膜の膜厚を制御することにより多層膜干渉による発色を調整することができる。これにより、染料や顔料を用いなくても粉体を所望の色に鮮やかに着色することができる。

次にかくして得られる本発明に係る粉体を用いて本発明の色材組成物（インキ・塗料組成物）を調製する方法について説明する。

本発明において用いるインキ用分散媒としては、カラー印刷用あるいはカラー磁気印刷に用いられる従来公知のワニスを用いることができ、例えば液状ポリマー、有機溶媒（溶媒又は溶剤ともいう）に溶解したポリマーやモノマーなどを粉体の種類やインキの適用方法、用途に応じて適宜に選択して使用することができ

る。

液状ポリマーとしては、ポリペンタジエン、ポリブタジエン等のジエン類、ポリエチレングリコール類、ポリアミド類、ポリプロピレン類、ワックス類あるいはこれらの共重合体編成体等を挙げることができる。

有機溶媒に溶解するポリマーとしては、オレフィン系ポリマー類、オリゴエステルアクリレート等のアクリル系樹脂類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリイソシアネート類、アミノ樹脂類、キシレン樹脂類、ケトン樹脂類、ジエン系樹脂類、ロジン変性フェノール樹脂、ジエン系ゴム類、クロロプレン樹脂類、ワックス類あるいはこれらの変性体や共重合体などを挙げることができる。

有機溶媒に溶解するモノマーとしては、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレンなどを挙げることができる。

本発明の耐熱性色材組成物においては、粉体の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる光干渉性多層被膜を設けて着色した粉体を耐熱性の樹脂、溶剤および乾燥促進剤などを混合して色材組成物とする。

本発明の耐熱性色材組成物に使用する耐熱性の樹脂としては、純シリコン樹脂、フッ素樹脂の他、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂などの一般塗料用に使用する樹脂をシリコン変性して耐熱性にしたものが挙げられる。

本発明の色材組成物に使用する溶剤は、一般塗料用に使用する溶剤を使用することができ、特に制限されない。通常塗料用に使用する溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンジン、ケロシンなどの炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、MEK、メチル・イソブチルケトンなどのケトン系溶剤、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテートなどのエステル系溶剤などを挙げることができる。

また、乾燥促進剤としては、オクチル酸鉛、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などを挙げることができる。

本発明の色材組成物には、そのほか着色剤あるいは調色剤として、油性染料や、粘性を上げるために増粘剤、粘性を下げるための流動化剤、粒子同志の分散のた

めに分散剤などの成分を含ませることができる。

本発明の色材組成物は、単一の粉体ないしは分光特性の異なる複数の粉体の組み合わせにより、カラー印刷やカラー磁気印刷に適用できるほか、3原色の粉体を用いて、二光束干渉法に基づく特開昭60-156004号公報や特開平2-72319号公報のような方法によるホログラフに応用することができ、あるいは赤外波長域の反射あるいは紫外波長域の反射を検出することにより偽造防止用カラー磁性インキなど他の用途に適用することができる。

前記本発明の色材組成物を用いて基材または被塗装体に印刷または塗布する場合、色材組成物中の粉体と分散媒の含有量の関係は、体積比で1:0.5~1:1.5である。分散媒の含有量が少な過ぎると塗布した膜が被塗装体に固着しない。また、多過ぎると色材の色が薄くなりすぎ良い塗料といえない。

また、色材組成物中の粉体および分散媒を合わせた量と溶剤の量の関係は、体積比で1:0.5~1:1.0であり、溶剤の量が少な過ぎると塗料の粘度が高く、均一に塗布できない。また、溶剤の量が多過ぎると塗膜の乾燥に時間を要し塗布作業の能率が極端に低下する。

また、被塗装体に色材を塗布した際の塗膜の色の濃度は、被塗装体の単位面積当たりに載った着色した粉体によって決まる。塗料が乾燥した後の被塗装体上の本発明の多層膜被覆粉体の量が、面積密度で1平方メートルあたり10~150gであれば良好な塗装色が得られる。面積密度が前記の値より小さければ被塗装体の地の色が現れ、前記の値より大きくても塗装色の色濃度は変わらないので不経済である。すなわち、ある厚さ以上に粉体を被塗装体上に載せても、塗膜の下側の粉体にまでは光が届かない。かかる厚さ以上に塗膜を厚くすることは、塗料の隠蔽力を越えた厚さであるので塗装の効果がなく不経済である。ただし、塗膜の磨耗を考慮し、塗膜の厚さが摩り減るため厚塗りする場合はこの限りではない。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の色材組成物に使用する多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であり、符号1は粉体の基体粒子、符号2および3は被膜層を表す。図2は、白色に着色した粉体の多層膜を構成する各単位被膜の反射強度の分光波形を示す

グラフである。図3は、単色に着色した粉体の多層膜を構成する各単位被膜の反射強度の分光波形を示すグラフである。図4は、実施例2で得られた色材組成物の分光反射率曲線を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

〔実施例1〕

（磁性体を用いた色材組成物1）

（1層目シリカコーティング）

BASF製カーボニル鉄粉（平均粒径1.8 μm 、10 kOeでの磁化は203 emu/g）10 gをエタノール100 ml中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55 $^{\circ}\text{C}$ に保持した。これにシリコンエトキシド6 gとアンモニア水（29%）8 gおよび水8 gを添加し、攪拌しながら2時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110 $^{\circ}\text{C}$ 3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を650 $^{\circ}\text{C}$ で30分施しシリカコート粉体A₁を得た。得られたシリカコート膜の膜厚は98 nmであり、分散状態は非常に良かった。

（2層目チタニアコーティング）

加熱処理後再度、得られたシリカコート粉体A₁ 10 gに対しエタノール200 ml中を加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55 $^{\circ}\text{C}$ に保持した。これにチタンエトキシド4.7 gを加え攪拌する。これにエタノール30 mlと水8.0 gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、真空乾燥および加熱処理を施しチタニア-シリカコート粉体A₂を得た。得られたチタニア-シリカコート粉体A₂は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。チタニア-シリカコート粉体A₂のチタニア膜の厚さは77 nmであった。

またこの粉体の分光反射曲線のピーク波長は410 nmであり、ピーク波長での反射率は35%で、鮮やかな緑色であった。

さらにこの粉体の10 kOeでの磁化は167 emu/gであった。

上記被覆膜の被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、そのピーク波長での反射率および被覆膜の屈折率、膜厚を下記の方法で測定した。

(1) 分光反射曲線は、日本分光製、積分球付分光光度計で粉体試料をガラスホルダーに詰め、その反射光を測定した。測定方法はJIS Z 8722 (1982) 及びJIS Z 8723 (1988) により、測定した。

(2) 屈折率と膜厚は、異なる条件で作製した、膜厚の試料の分光反射曲線測定結果を、干渉の式に基づく機器計算の曲線とのフィッティングにより求め評価した。

(3 層目シリカコーティング)

チタニア-シリカコート粉体A₂ 10 gをエタノール100 ml中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにシリカコンエトキシド6 gとアンモニア水(29%) 8 gおよび水8 gを添加し、攪拌しながら2時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を650℃で30分施しシリカ-チタニアコート粉体A₃を得た。得られたシリカ-チタニアコート粉体A₃の膜厚は99 nmであり、分散状態は非常に良かった。

(4 層目チタニアコーティング)

加熱処理後再度、得られたシリカ-チタニアコート粉体A₃ 10 gに対しエタノール200 ml中を加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンエトキシド5.3 gを加え攪拌する。これにエタノール30 mlと水8.0 gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、真空乾燥および加熱処理を施しチタニア-シリカコート粉体A₄を得た。得られたチタニア-シリカコート粉体A₄は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。チタニア-シリカコート粉体A₄のチタニア膜の厚さは75 nmであった。

この粉体の反射ピークは553 nmで47%で鮮やかな緑色であった。

さらにこの粉体の10 kOeでの磁化は146 emu/gであった。

(色材組成物の調製および分光特性)

このようにして得られた粉体を、ポリエステル樹脂系ワニス35部に対し、粉体65部で混合した後、ブレードコーターで白紙に塗布した。

塗布した紙の反射ピークは可視光域では553nmで53%であり、可視光域外では紫外域には303nmで94%、赤外域には1310nmで95%と980nmで61%であった。

〔比較例1〕

(単純に磁性体と顔料を混合した場合)

ビリジアン(緑色顔料)反射率(平均粒径0.1 μ m、反射ピーク553nm、反射率49%)を用い、これとBASF製カーボニル鉄粉(平均粒径1.8 μ m、10kOeでの磁化は203emu/g)を重量比25g:ビリジアン25gならびに展色剤として酸化チタン(ルチル平均粒径0.2ミクロン)25gを混合し十分均一化した。この混合粉体の磁場10kOeの磁化は67emu/gであった。

同様に混合粉体65部に対しポリエステル樹脂系ワニス35部に対し、粉体65部で混合した後、ブレードコーターで白紙に塗布した。

このインクを塗布した紙の反射ピーク557nm、反射率18%に減少した。

比較例1のように、単純に顔料と磁性粉と樹脂および溶剤を混合しただけでは色は良ならず、同様の磁化を持つカラー磁性インクとするには、実施例のように磁性体に積極的着色を施す必要がある。

〔実施例2〕

(磁性体を用いた色材組成物2)

(1層目シリカコーティング)

BASF製カーボニル鉄粉(平均粒径1.8 μ m、10kOeでの磁化は203emu/g)20gに対し、あらかじめエタノール158.6gにシリコンエトキシド3.0gを溶解したエタノール溶液に分散させた後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水8.0gと脱イオン水8.0gの混合溶液を添加した。添加後5時間常温で反応し、十分のエタノールで洗浄後、真空乾燥し、さらに回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で500℃で、30分熱処理し、シリカコートカーボニル鉄粉B₁を得た。

(2層目チタニアコーティング)

シリカコートカーボニル鉄粉B₁20gに対し、あらかじめエタノール198.3gにチタンエトキシド3.0gを溶解したエタノール溶液に分散させた後、攪

拌しながら、あらかじめ用意しておいた脱イオン水 3.0 g とエタノール 23.7 g の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後 5 時間常温で反応し、十分のエタノールで洗浄後、真空乾燥し、さらに回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で 500℃ で、30 分熱処理し、チタニア-シリカコートカーボニル鉄粉 B₂ を得た。

(3 層目シリカコーティング)

チタニア-シリカコートカーボニル鉄粉 B₂ 20 g に対し、あらかじめエタノール 158.6 g にシリコンエトキシド 3.0 g を溶解したエタノール溶液に分散させた後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水 8.0 g と脱イオン水 8.0 g の混合溶液を添加した。添加後 5 時間常温で反応し、十分のエタノールで洗浄後、真空乾燥し、さらに回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で 500℃ で、30 分熱処理し、シリカ-チタニアコートカーボニル鉄粉 B₃ を得た。

(4 層目チタニアコーティング)

シリカ-チタニアコートカーボニル鉄粉 B₃ 20 g に対し、あらかじめエタノール 198.3 g にチタンエトキシド 3.0 g を溶解したエタノール溶液に分散させた後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた脱イオン水 3.0 g とエタノール 23.7 g の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後 5 時間常温で反応し、十分のエタノールで洗浄後、真空乾燥し、さらに回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で 500℃ で、30 分熱処理し、チタニア-シリカコートカーボニル鉄粉 B₄ を得た。

(5 層目シリカコーティング)

チタニア-シリカコートカーボニル鉄粉 B₄ 20 g に対し、あらかじめエタノール 158.6 g にシリコンエトキシド 3.0 g を溶解したエタノール溶液に分散させた後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水 8.0 g と脱イオン水 8.0 g の混合溶液を添加した。添加後 5 時間常温で反応し、十分のエタノールで洗浄後、真空乾燥し、さらに回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で 500℃ で、30 分熱処理し、シリカ-チタニアコートカーボニル鉄粉 B₅ を得た。

(6層目チタニアコーティング)

シリカーチタニアコートカーボニル鉄粉B、20 gに対し、あらかじめエタノール198.3 gにチタンエトキシド3.0 gを溶解したエタノール溶液に分散させた後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた脱イオン水3.0 gとエタノール23.7 gの混合溶液を1時間かけて滴下した。滴下後5時間常温で反応し、十分のエタノールで洗浄後、真空乾燥し、さらに回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で500℃で、30分熱処理し、チタニア-シリカコートカーボニル鉄粉B。を得た。

かくして得られた粉体多層膜の各層の層厚と屈折率を下記表1に示す。

表 1

膜 名	膜 厚 (nm)	屈 折 率
第1層シリカ膜	50	1.5
第2層チタニア膜	37.5	2.0
第3層シリカ膜	50	1.5
第4層チタニア膜	37.5	2.0
第5層シリカ膜	50	1.5
第6層チタニア膜	37.5	2.0

(色材組成物の調製および分光特性)

これをポリエステル樹脂系ワニス10 gに対し、チタニア-シリカコートカーボニル鉄粉B。2 gを、さらに溶剤としてキシレン7 gを混合し、インキとし、このインキ5 gをブレードコーターでA4判アート紙に一様にコートし乾燥した。

乾燥後得られた塗布紙の分光反射率曲線は図4のようになった。また塗布紙の色460 nmで反射率64%の鮮やかな青色となった。

さらに、紫外域では315 nm付近の光を93%で反射し、同じく赤外域では1115 nm付近の光を93%で反射し、両者の光を感知し識別することにより、磁

性ならびに可視光色、紫外線、赤外線での4種類で真偽の判断をすることが可能である。

〔実施例3〕

(赤紫色の多層膜被覆粉体の製造方法)

(1層目シリカコーティング)

マグネタイト粉(平均粒径 $1.2\mu\text{m}$) 10g をエタノール 100ml 中に分散した。これにシリコンエトキシド粉 6g と 29% アンモニア水 8g 及び 8g を添加し、攪拌しながら5時間反応させた。反応後エタノールで希釈し、濾過し、真空乾燥機で 110°C 8時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で加熱処理を 650°C で30分施してシリカコート粉体 C_1 を得た。得られたシリカコート粉体 C_1 の膜厚は 75nm であり、分散状態は非常に良かった。このシリカコート粉体 C_1 を加熱処理した。

(2層目チタニアシリカコーティング)

得られたシリカコート粉体 C_1 10g に対しエタノール 200ml を加えて分散し、これにチタンエトキシド 3.5g を加えて攪拌する。これにエタノール 30ml と水 3.5g の混合溶液を60分かけて滴下した後、5時間反応させ、1層目と同様に真空乾燥及び加熱処理を施し、シリカチタニアコート粉体 C_2 を得た。得られたシリカチタニアコート粉体 C_2 は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

このシリカチタニアコート粉体 C_2 はチタニア膜の厚さは 55nm であった。

(3層目シリカコーティング)

シリカチタニアコート粉体 C_2 10g をエタノール 100ml 中に分散した。これにシリコンエトキシド 6g と 29% アンモニア水 11g 及び水 8g を添加し、攪拌しながら5時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、1層目と同様に8時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650°C で30分施してシリカコート粉体 C_3 を得た。

得られたシリカコート粉体 C_3 の膜厚は 78nm であり、分散状態は非常に良かった。

(4層目チタニアシリカコーティング)

得られたシリカコート粉体C₃ 10 gに対しエタノール200 mlを加えて分散し、これにチタンエトキシド3.8 gを加えて攪拌する。これにエタノール30 mlと水3.8 gの混合溶液を60分かけて滴下した後、5時間反応させ、1層目と同様に真空乾燥及び加熱処理を施し、シリカチタニアコート粉体C₄を得た。得られたシリカチタニアコート粉体C₄は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

このシリカチタニアコート粉体C₄は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、その4層目のチタニア膜の厚さは57 nmであった。

(被覆粉体の特性)

このようにして得られた多層膜被覆粉体は、反射ピークが380 nmで40%で、780 nmで45%であり、鮮やかな赤紫色であった。さらにこの粉体の100 eでの磁化は69 emu/gであった。

(耐熱塗料の調製)

純シリコン樹脂50重量部に、上記で得た赤紫色の多層膜被覆粉体を30重量部加え、さらにベンゼンを50重量部加えて練り、均一化して塗料組成物を得た。

得られた塗料組成物をアルミナセラミックス板に塗装した。塗布後乾燥し、得られた塗膜の厚さは12 μmであった。塗装した板は赤紫色であった。この塗布板を分光光度計で吸収波長を測定したところ、ピーク波長は770 nmであり、反射率は48%であった。

さらにこの塗装した板を500℃、200時間、酸素雰囲気中で保持した後、冷却し、塗布板を分光光度計で吸収波長を測定したところ、ピーク波長は768 nmであり、反射率は49%であり、ほとんど変化はなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの美麗で安定な色調の色材組成物を得ることができる。

しかも、可視光域以外にも干渉反射ピークを有するため、紫外線や赤外線による反射光を用いた読み取り機と組み合わせることにより、目視並びに磁気印刷に加えて更に確度の高い偽造防止が可能となる。

また、粉体として強誘電体や導電体など様々な性質を有する粉体を活用することができ、磁性体の場合にも磁性を損なわずに鮮やかな着色が得られる。

更に、この色材組成物を塗布して、350℃以上600℃以下の高温でも変色や褪色しない塗膜が得られる。

特に、本発明では、種々の材質の350℃以上600℃以下の高温において変形や着色を起こさない粉体の基体粒子を使用していても、その粒子の上に光干渉性多層被膜を設けることにより、前記粉体の基体粒子とは異なる色をもち、かつその色は熱により変色しない粉体を用いているので、高温によって色が変わらない耐熱塗料組成物が与えられ、それによって耐熱塗膜を容易に形成することができる。

請求の範囲

1. 少なくとも、基体粒子を屈折率の各々異なる多層膜で被覆してその干渉色により着色した粉体が、分散媒中に分散されていることを特徴とする色材組成物。
2. 前記粉体の基体粒子が磁性体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
3. 前記粉体の基体粒子が誘電体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
4. 前記粉体の基体粒子が導電体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
5. 前記粉体の基体粒子が350℃以上600℃以下の高温度において変形や着色を起こさない材質であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
6. 前記粉体の多層膜の少なくとも1層が金属化合物層であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
7. 前記粉体の多層膜の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
8. 前記粉体が可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークを有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
9. 分散媒が少なくとも樹脂と溶媒とからなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の色材組成物。
10. 樹脂が耐熱性樹脂であることを特徴とする請求の範囲第9項記載の色材組成物。
11. 耐熱性樹脂が純シリコン樹脂、フッ素樹脂およびシリコン変性樹脂から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求の範囲第10項記載の色材組成物。
12. 請求の範囲第1項記載の色材組成物からなるカラーインキ組成物。
13. 請求の範囲第1項記載の色材組成物からなる耐熱色材組成物。

図 1

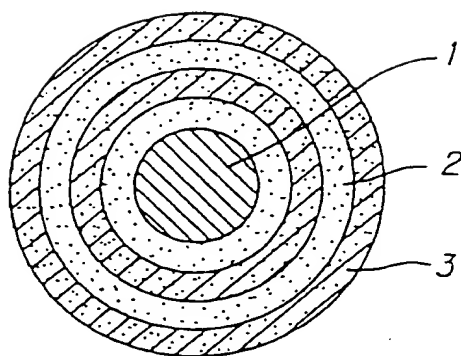


図2

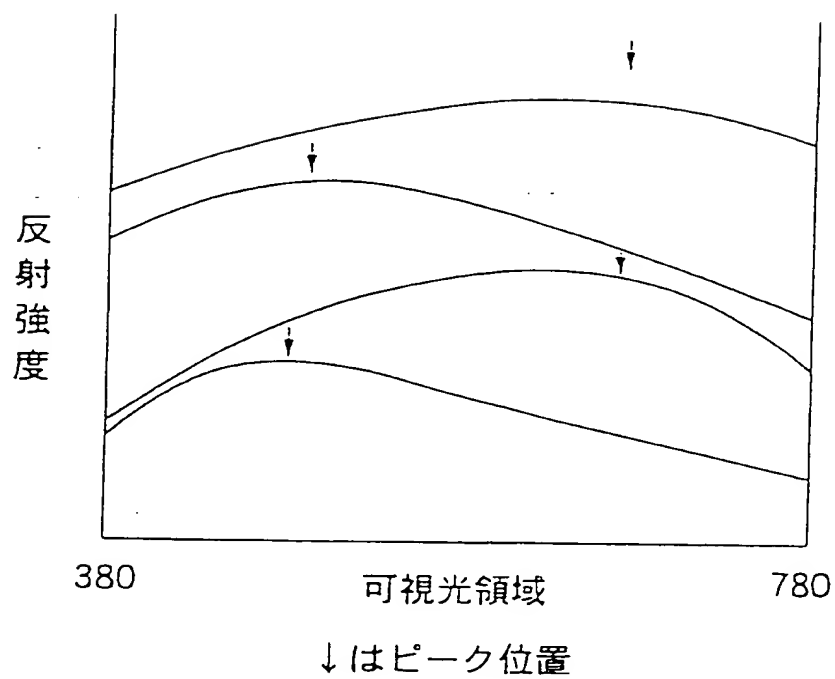


図3

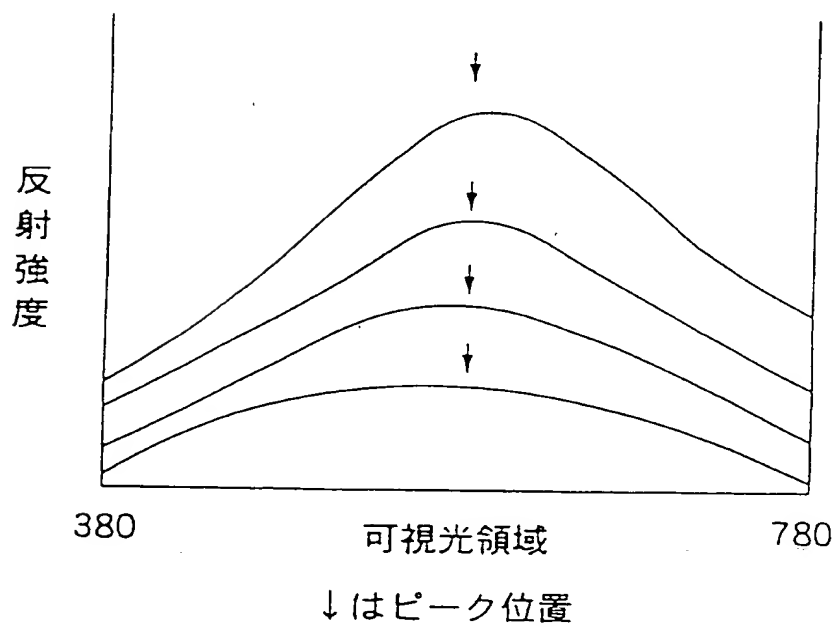


図 4

